



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 536 049 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **92402685.9**

(51) Int. Cl.⁵ : **C03C 3/087, C03C 4/02,
B60J 1/00**

(22) Date de dépôt : **02.10.92**

(30) Priorité : **03.10.91 FR 9112164**

(43) Date de publication de la demande :
07.04.93 Bulletin 93/14

(84) Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL PT SE

(71) Demandeur : **SAINT-GOBAIN VITRAGE
INTERNATIONAL
18, avenue d'Alsace
F-92400 Courbevoie (FR)**

(72) Inventeur : **Alvarez-Casariago, Pedro
18, avenue Luis Hauzeur
E-33400 Salinas (ES)
Inventeur : Massol, Jean-Jacques
39, Rue Maurice Bokanowski
F-92600 Asnieres (FR)**

(74) Mandataire : **Breton, Jean-Claude et al
SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39, quai Lucien
Lefranc
F-93300 Aubervilliers Cedex (FR)**

(54) **Composition de verre coloré destiné à la réalisation de vitrages.**

(57) L'invention concerne des compositions de verres colorés destinés à la fabrication de vitrages susceptibles d'être montés sur un véhicule automobile.

Il s'agit de verres silico-sodo-calciques ayant un facteur de transmission énergétique globale (T_E) inférieur au facteur de transmission lumineuse sous illuminant A (TL_A), le facteur T_E étant compris entre 10 et 48 % et le facteur TL_A entre 20 et 60 % pour une épaisseur de 3,85 mm ; ces verres comprennent (en % en poids) à titre d'agents colorants de 0,45 à 2,5 % de Fe_2O_3 (fer total), de 0,001 à 0,02 % de CoO , de 0 à 0,0025 % de Se et de 0 à 0,1 % de Cr_2O_3 .

EP 0 536 049 A1

Jouve, 18, rue Saint-Denis, 75001 PARIS

La présente invention se rapporte à une composition de verre coloré destiné à la fabrication d'un vitrage susceptible, notamment, d'être monté sur un véhicule automobile. Elle vise plus particulièrement une composition de verre permettant de réaliser un vitrage susceptible de former les glaces latérales arrières et les lunettes arrières d'un véhicule automobile.

Les constructeurs d'automobiles proposent des vitrages colorés à leurs clients, non seulement dans un souci d'ordre esthétique mais aussi pour le rôle fonctionnel qu'ils peuvent remplir, à savoir, notamment l'amélioration de la visibilité dans des conditions critiques d'éclairage, et/ou le confort des passagers.

Sous ce dernier aspect, la proportion de surface vitrée progressant chaque année sur les nouveaux modèles, l'effet de serre constitue désormais un facteur important à prendre en compte dans la climatisation du véhicule. L'une des voies visant à réduire ledit effet réside dans la mise au point de vitrages de transmission faible pour les rayonnements du proche infra-rouge, mais dont la transmission pour le spectre du visible, bien qu'inférieure à celle des pare-brise classiques, soit encore acceptable pour les passagers.

Le brevet US-A-4 104 076 propose des verres à base d'oxydes de fer, de cobalt, de chrome et/ou d'uranium et contenant éventuellement du sélénium. Ces verres se classent en deux catégories : les verres bronze qui présentent un facteur de transmission lumineuse entre 40 et 55 %, les verres gris pour lesquels ce facteur est compris entre 35 et 45 %. Ces verres, plus particulièrement destinés à la réalisation de vitrages pour le bâtiment, présentent un facteur de transmission énergétique globale classique inférieur à 50 % pour une épaisseur de 6,2 mm.

La demande de brevet EP-A-0 349 909 proposent des verres de teinte grise à base d'oxydes de fer et de cobalt auxquels on ajoute au moins 30 ppm de sélénium. Ces verres se caractérisent, pour une épaisseur de 5,56 mm, par un facteur de transmission lumineuse compris entre 5 et 20 % et un facteur de transmission énergétique globale inférieur à 40 %. Tous les verres donnés à titre d'exemples présentent un facteur de transmission énergétique supérieur au facteur de transmission lumineuse.

La présente invention se propose de fournir des verres colorés dans la masse qui présentent, pour une épaisseur déterminée, une transmission lumineuse globale modérée et une transmission énergétique globale correspondante inférieure.

L'invention se propose également de fournir des verres colorés de compositions différentes qui permettent, sous forme de vitrages, d'être montés sur un même véhicule automobile.

D'après l'invention, ces buts sont atteints grâce à des verres colorés dont la composition comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales définies par les limites suivantes :

SiO ₂	64 à 75 %
Al ₂ O ₃	0 à 5 %
B ₂ O ₃	0 à 5 %
CaO	5 à 15 %
MgO	0 à 5 %
Na ₂ O	10 à 18 %
K ₂ O	0 à 5 %

et, à titre d'agents colorants :

Fe ₂ O ₃ (fer total)	0,45 à 2,5 %
CoO	0,001 à 0,02 %
Se	0 à 0,0025 %
Cr ₂ O ₃	0 à 0,1 %

ces verres ayant un facteur de transmission énergétique globale (T_E) inférieur au facteur de transmission lumineuse sous illuminant A (TL_A), le facteur T_E étant compris entre 10 et 48 % et le facteur TL_A entre 20 et 60 % pour une épaisseur de 3,85 millimètres.

Les compositions selon l'invention peuvent contenir d'autres constituants en très faibles quantités, provenant de composés ajoutés au mélange vitrifiable pour faciliter l'affinage du verre. C'est le cas, par exemple, de SO₃ provenant de la décomposition de sulfate ajouté au mélange.

Les verres selon l'invention peuvent être élaborés dans des fours classiques et transformés en ruban

continu par la technique bien connue du verre flotté sur bain d'étain.

Les verres selon l'invention présentent une pureté d'excitation sous illuminant C peu élevée. Elle est généralement inférieure à 15 % et le plus souvent inférieure à 12 %.

Les caractéristiques de transmission de verres selon l'invention ainsi que leur longueur d'onde dominante sous illuminant C sont régies par leur état d'oxydo-réduction. Selon la présente invention 16 à 55 % du fer total, exprimé sous forme de Fe_2O_3 peut être sous forme d'oxyde ferreux. Plus généralement, 20 à 40 % du fer total est sous la forme d'oxyde ferreux.

Les verres selon l'invention présentent des teintes grises et des colorations plus ou moins neutres, susceptibles de varier du bleu/vert au vert/jaune en passant par toutes les nuances intermédiaires, correspondant à des longueurs d'onde dominantes sous illuminant C comprises entre 490 et 560 nm.

Les verres selon l'invention présentent les caractéristiques de transmission désirées en utilisant comme agents colorants les oxydes de fer et de cobalt, en ajoutant, éventuellement de l'oxyde de chrome et du sélénium, ce dernier ayant pour effet de diminuer la pureté d'excitation.

Les verres selon l'invention peuvent comprendre une partie seulement de ces agents colorants ou la totalité de ces agents dans des proportions dûment choisies en fonction des caractéristiques recherchées.

Ainsi les verres selon l'invention peuvent comprendre comme agents colorants les oxydes de fer et de cobalt et, éventuellement, du sélénium. Les teneurs pondérales des agents colorants des verres préférés de l'invention appartenant à cette famille peuvent varier en fonction des propriétés recherchées.

Des verres présentant une teinte grise et se caractérisant par un facteur de transmission lumineuse élevé ($\text{TL}_A > 40 \%$) comprennent les agents colorants suivants dans les limites pondérales ainsi définies :

(I)

Fe_2O_3 (fer total)	0,45 à 1 %
CoO	0,001 à 0,01 %
Se	0,0002 à 0,002 %

Des verres présentant également une teinte grise mais se caractérisant par un facteur de transmission lumineuse plus faible ($\text{TL}_A < 40 \%$) et un facteur T_E nettement inférieur à celui des verres (I) comprennent les agents colorants suivants dans les limites pondérales définies comme suit :

(II)

Fe_2O_3 (fer total)	1 à 1,8 %
CoO	0,005 à 0,02 %
Se	0,0005 à 0,0025 %

Parmi les verres appartenant à cette famille mais qui éventuellement ne contiennent pas de sélénium, on peut distinguer des verres qui présentent un facteur TL_A élevé ($> 40 \%$) et un facteur T_E relativement faible. De tels verres comprennent les agents colorants ci-après définis dans les limites pondérales suivantes :

(III)

Fe_2O_3 (fer total)	0,8 à 1,8 %
CoO	0,001 à 0,01 %

Toujours dans la catégorie des verres ne contenant éventuellement pas de sélénium, on peut également définir des verres qui présentent un facteur TL_A et un facteur T_E nettement inférieurs à ceux des verres précédents (III). Ces verres comprennent une teneur élevée en oxydes de fer associés à l'oxyde de cobalt dans les proportions pondérales suivantes :

(IV)

Fe_2O_3 (fer total)	1,3 à 2,5 %
CoO	0,005 à 0,015 %

Les verres (III) et (IV) peuvent bien évidemment comprendre du sélénium, dans les limites générales précédemment définies.

Outres les oxydes de fer et de cobalt, éventuellement le sélénium, les verres selon l'invention peuvent également comprendre de l'oxyde de chrome. Les teneurs en agents colorants des verres préférés de l'invention appartenant à cette famille sont définies par les limites pondérales suivantes :

(V)

Fe ₂ O ₃ (fer total)	0,5 à 1,5 %
CoO	0,003 à 0,015 %
Cr ₂ O ₃	0,025 à 0,09 %
Se	0 à 0,0025 %

Pour préparer les verres de l'invention, on utilise comme composition de base une composition de verre traditionnelle dans l'industrie du verre plat, dans laquelle on ajoute les agents colorants suivant des proportions qui permettent, pour une épaisseur déterminée, d'obtenir les caractéristiques optiques et l'apparence recherchées. Le verre de base choisi a la composition pondérale suivante :

SiO ₂	72,1 %
Al ₂ O ₃	0,74 %
CaO	8,90 %
MgO	3,79 %
Na ₂ O	14,16 %
K ₂ O	0,11 %
SO ₃	0,20 %

Les agents colorants sont ajoutés dans ce verre au détriment de la silice.

Le tableau en annexe présente une série d'exemples de compositions de verre illustrant l'invention, notamment les familles de verres I à V définies précédemment. Les teneurs en agents colorants sont exprimées en pourcentages pondéraux. Les valeurs des différentes caractéristiques de ces verres ont été mesurées sur des vitrages de 3,85 millimètres d'épaisseur. Le niveau de pureté atteint par certains verres selon l'invention est remarquable eu égard à la très faible teneur en sélénium de ces verres. Pour la totalité des verres selon l'invention le rapport Fe₂O₃ (total)/Se est supérieur à 200.

Comme indiqué précédemment, les verres selon l'invention peuvent être transformés en ruban continu par la technique du verre flotté. Les feuilles de verre obtenues par découpe de ce ruban présentent des épaisseurs variant entre environ 2 et 8 mm. Ces feuilles de verre peuvent être utilisées seules ou associées à une feuille de verre non coloré pour réaliser des vitrages susceptibles d'être montés sur un véhicule automobile au niveau des latéraux arrières et de la lunette arrière.

Ces vitrages peuvent être montés en les associant dans une garniture avec d'autres vitrages qui forment le pare-brise et les latéraux avant. C'est ainsi qu'une garniture de véhicule automobile peut être constituée de vitrages dont le facteur de transmission lumineuse globale sous illuminant A, pour une épaisseur déterminée, diminuera en passant du pare-brise à la lunette arrière.

Les vitrages obtenus à partir des verres selon l'invention peuvent être avantageusement utilisés dans le cadre d'une telle garniture pour véhicule automobile.

Ainsi les vitrages des latéraux arrières, qu'il s'agisse de latéraux mobiles ou fixes appelés custodes, pourront être réalisés à partir de verres qui, pour une épaisseur de 3,85 mm, présentent un facteur de transmission lumineuse globale sous illuminant A compris entre environ 30 et 60 %. Ils pourront être associés à des lunettes arrières réalisées à partir de verres qui, pour une épaisseur identique, présentent un facteur de transmission lumineuse globale sous illuminant A comprise entre environ 20 et 45 %.

Une garniture de ce genre pourrait être réalisée à partir des verres références Ex. 10 et Ex. 3 dans le tableau en annexe. Les vitrages formés du verre Ex. 10 serviraient de latéraux arrières, le vitrage formé du verre Ex. 3 constituerait la lunette arrière.

TABLEAU

5	!	EX.1	!	EX.2	!	EX.3	!	EX.4	!	EX.5	!
	! ----- !	-----	!	-----	!	-----	!	-----	!	-----	!
	! Fe ₂ O ₃ (fer	1,15	!	1,65	!	1,95	!	0,90	!	0,96	!
10	! total)		!		!		!		!		!
	!		!		!		!		!		!
	! CoO	0,0122	!	0,0110	!	0,0066	!	0,0130	!	0,0099	!
	!		!		!		!		!		!
15	! Se	0,0013	!	-	!	-	!	0,0010	!	0,0005	!
	!		!		!		!		!		!
	! Cr ₂ O ₃	-	!	-	!	-	!	0,0480	!	0,0350	!
	!		!		!		!		!		!
20	! Rédox	0,27	!	0,33	!	0,25	!	0,31	!	0,35	!
	!		!		!		!		!		!
	! T _L (A) (%)	35	!	35	!	35	!	32,5	!	37,8	!
25	!		!		!		!		!		!
	! T _E (%)	25,3	!	18,7	!	17,8	!	24,8	!	24,7	!
	!		!		!		!		!		!
	! $\lambda_{D(c)}$ (nm)	496	!	488	!	501	!	501	!	495	!
30	!		!		!		!		!		!
	! P _C (%)	3,2	!	17,4	!	7,6	!	5,61	!	8,81	!
	! ----- !	-----	!	-----	!	-----	!	-----	!	-----	!

35

40

45

50

55

TABLEAU - (suite)

	!	EX.6	!	EX.7	!	EX.8	!	EX.9	!	EX.10	!	EX.11	!
5	!	-----	!	-----	!	-----	!	-----	!	-----	!	-----	!
	!	Fe ₂ O ₃ (fer	!	0,62	!	1,27	!	1,10	!	0,99	!	1,50	!
	!	total)	!		!		!		!		!		!
10	!		!		!		!		!		!		!
	!	CoO	!	0,0055	!	0,0093	!	0,0093	!	0,0103	!	0,0058	!
	!		!		!		!		!		!		!
	!	Se	!	0,0009	!	-	!	-	!	0,0003	!	-	!
15	!		!		!		!		!		!		!
	!	Cr ₂ O ₃	!	-	!	0,0780	!	0,0880	!	0,0450	!	-	!
	!		!		!		!		!		!		!
20	!	Rédox	!	0,29	!	0,21	!	0,29	!	0,25	!	0,24	!
	!		!		!		!		!		!		!
	!	T _L (A) (%)	!	55,7	!	40,0	!	39,2	!	40,2	!	45,8	!
	!		!		!		!		!		!		!
25	!	T _E (%)	!	44,9	!	29,8	!	16,5	!	29,8	!	26,8	!
	!		!		!		!		!		!		!
	!	λ _{D(C)} (nm)	!	505	!	497	!	495	!	502	!	490	!
	!		!		!		!		!		!		!
30	!		!		!		!		!		!		!
	!	P _C (%)	!	1,1	!	11,5	!	14	!	6,49	!	10,8	!
	!		!		!		!		!		!		!

35

40

45

50

55

TABLEAU - (suite)

5	!	!	EX.12	!	EX.13	!	EX.14	!
	!	!	---	!	---	!	---	!
	!	Fe ₂ O ₃ (fer	1,2	!	1,25	!	1,84	!
10	!	total)	!	!	!	!	!	!
	!	CoO	0,0032	!	0,0102	!	0,006	!
	!		!	!	!	!	!	!
15	!	Se	-	!	0,0015	!	-	!
	!		!	!	!	!	!	!
	!	Cr ₂ O ₃	-	!	-	!	-	!
20	!		!	!	!	!	!	!
	!	Rédox	0,29	!	0,28	!	0,31	!
	!		!	!	!	!	!	!
25	!	T _L (A) (%)	55,0	!	33,5	!	34,1	!
	!		!	!	!	!	!	!
	!	T _E (%)	32	!	21,6	!	16,8	!
	!		!	!	!	!	!	!
30	!	λ _D (C) (nm)	495	!	531	!	494	!
	!		!	!	!	!	!	!
	!	P _C (%)	6,3	!	2,8	!	11,7	!
35	!		!	!	!	!	!	!

Revendications

1. Composition de verre coloré comprenant comme constituants principaux les oxydes ci-après dans les limites pondérales suivantes :

SiO ₂	64 à 75 %
Al ₂ O ₃	0 à 5 %
B ₂ O ₃	0 à 5 %
CaO	5 à 15 %
MgO	0 à 5 %
Na ₂ O	10 à 18 %
K ₂ O	0 à 5 %

et, à titre d'agents colorants :

5

Fe ₂ O ₃ (fer total)	0,45 à 2,5 %
CoO	0,001 à 0,02 %
Se	0 à 0,0025 %
Cr ₂ O ₃	0 à 0,1 %

10

ces verres ayant un facteur de transmission énergétique globale (T_E) inférieur au facteur de transmission lumineuse sous illuminant A (TL_A), le facteur T_E étant compris entre 10 et 48 % et le facteur TL_A entre 20 et 60 % pour une épaisseur de 3,85 millimètres.

15

2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** sa teneur en FeO représente entre 16 et 55 % de la teneur en fer total exprimé sous forme de Fe₂O₃.
3. Composition selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** sa teneur en FeO représente entre 20 et 40 % du fer total exprimé sous la forme Fe₂O₃.
4. Composition selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisée en ce qu'elle** comprend à titre d'agents colorants :

20

Fe ₂ O ₃ (fer total)	0,45 à 1 %
CoO	0,001 à 0,01 %
Se	0,0002 à 0,002 %

25

5. Composition selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisée en ce qu'elle** comprend à titre d'agents colorants :

30

Fe ₂ O ₃ (fer total)	1 à 1,8 %
CoO	0,005 à 0,02 %
Se	0,0005 à 0,0025 %

35

6. Composition selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisée en ce qu'elle** comprend à titre d'agents colorants :

40

Fe ₂ O ₃ (fer total)	0,8 à 1,8 %
CoO	0,001 à 0,01 %

45

7. Composition selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisée en ce qu'elle** comprend à titre d'agents colorants :

Fe ₂ O ₃ (fer total)	1,3 à 2,5 %
CoO	0,005 à 0,015 %

50

8. Composition selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisée en ce qu'elle** comprend à titre d'agents colorants :

55

Fe ₂ O ₃ (fer total)	0,5 à 1,5 %
CoO	0,003 à 0,015 %
Cr ₂ O ₃	0,025 à 0,09 %
Se	0 à 0,0025 %

9. Vitrage comprenant une feuille de verre coloré dont la composition est définie par l'une des revendications précédentes et dont l'épaisseur est comprise entre 2 et 8 millimètres.
10. Garniture de vitrages montés sur un véhicule automobile, comprenant un pare-brise, des latéraux avants et arrières et une lunette arrière, **caractérisé en ce qu** les latéraux arrières, mobiles et fixes, et la lunette arrière sont constitués par des vitrages définis par la revendication précédente.
11. Garniture selon la revendication 10, **caractérisée en ce que** les latéraux arrières et la lunette arrière sont constitués respectivement par des vitrages qui, pour une épaisseur déterminée, présente des facteurs de transmission lumineuse globale sous illuminant A différents.
12. Garniture selon la revendication 11, **caractérisée en ce que** les vitrages formant les latéraux arrières présentent, pour une épaisseur de 3,85 mm, un facteur de transmission globale sous illuminant A compris entre 30 et 60 %, le vitrage constituant la lunette arrière présentant, pour la même épaisseur, un facteur de transmission globale sous illuminant A compris entre 20 et 45 %.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 2685
Page 1

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	US-A-3 296 004 (DUNCAN) * colonne 2, ligne 35 - colonne 3, ligne 36 * * colonne 6, ligne 34 - ligne 70 *	1-6,9-11	C03C3/087 C03C4/02 B60J1/00
D,X	US-A-4 104 076 (PONS) * colonne 2, ligne 56 - colonne 3, ligne 57 *	1-3,8-12	
X	US-A-4 866 010 (BOULOS) * colonne 5, ligne 57 - colonne 6, ligne 42 *	1-4,9-12	
X	GB-A-2 162 835 (GLAVERBEL) * revendications *	1-4,9-12	
X	GB-A-1 331 492 (PILKINGTON BROTHERS LTD.) * revendications *	1-4,9-12	
X	GB-A-1 168 769 (OWENS-ILLINOIS, INC.) * page 1, ligne 12 - ligne 61 *	1-4,9-12	
X	FR-A-2 074 983 (ASAHI GLASS CO.) * revendications *	1-4,9-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
X	US-A-4 190 452 (FISCHER) * revendications *	1-4,9-12	C03C
P,X	EP-A-0 482 535 (PPG INDUSTRIES, INC.) * page 3, ligne 13 - ligne 42 *	1-3,5-7,9-12	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 98, no. 2, 10 Janvier 1983, Columbus, Ohio, US; abstract no. 7450d, page 177 ; * abrégé * & JP-A-57 106 537 (NIPPON SHEET GLASS CO) 2 Juillet 1982	1-12	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 07 DECEMBRE 1992	Examinateur VAN BOMMEL L.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 (03.82) (P0402)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 2685
Page 2

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
D,A	EP-A-0 349 909 (PPG INDUSTRIES) * page 3, ligne 18 - page 4, ligne 48 * -----	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 07 DECEMBRE 1992	Examinateur VAN BOMMEL L.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 (11.92) (P0402)

THIS PAGE BLANK (USPTO)